



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

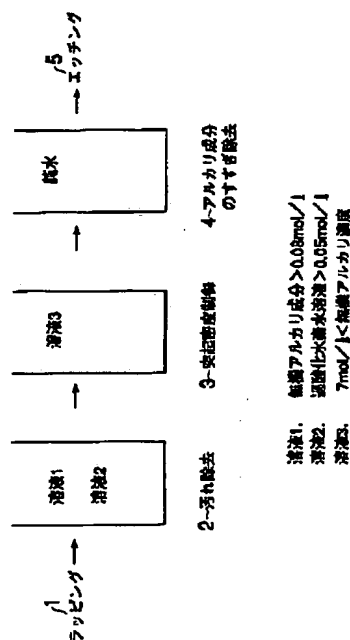
(11) Publication number: **06236867 A**(43) Date of publication of application: **23 . 08 . 94**(51) Int. Cl. **H01L 21/304**(21) Application number: **05022533**(22) Date of filing: **10 . 02 . 93**(71) Applicant: **MITSUBISHI MATERIALS  
SHILICON CORP MITSUBISHI  
MATERIALS CORP**(72) Inventor: **INOUE FUMIO  
OBA SHIGEO  
TAKAISHI KAZUNARI  
OKADA TADASHI**(54) **PRE-TREATMENT METHOD FOR WAFER  
ETCHING**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To prevent cleansing liquid itself from being left on the surface of a wafer by using hydrogen peroxide in place of surface-active agent and to efficiently remove contaminants left on a wafer in a preceding process taking advantage of a proper oxidation-reduction reaction.

**CONSTITUTION:** Before a chemical etching is carried out with mixed acid, a wafer is continuously cleansed with an oxidation-reduction solution and a high-concentration alkaline solution. It is preferable that an oxidation-reduction solution contains over 0.08mol/l of inorganic alkaline component and over 0.05mol/l of hydrogen peroxide and is set higher than 10 $\mu$ m/min in removing power. It is preferable that a high-concentration alkaline solution contains over 7mol/l of inorganic alkaline component and is set to 0.7 to 1.2 $\mu$ m/min in removing power.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-236867

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 21/304

識別記号

341 L

庁内整理番号

8832-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-22533

(22)出願日 平成5年(1993)2月10日

(71)出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社

東京都千代田区岩本町3丁目8番16号

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 井上 文雄

東京都千代田区岩本町3丁目8番16号 三

菱マテリアルシリコン株式会社内

(72)発明者 大場 重男

東京都千代田区岩本町3丁目8番16号 三

菱マテリアルシリコン株式会社内

(74)代理人 弁理士 佐藤 隆久 (外2名)

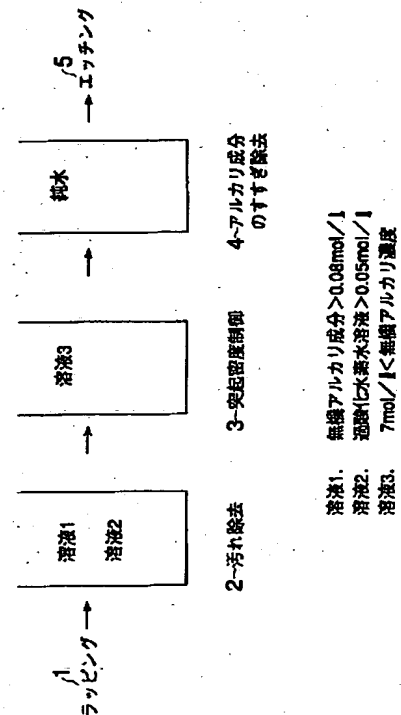
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウェーハエッチングの前処理方法

(57)【要約】

【目的】界面活性剤の代わりに過酸化水素水を使用することにより洗浄液そのものの残留を防止し、かつ適切な酸化還元反応を利用して前工程における汚れを効率的に除去する。

【構成】混酸によりケミカルエッチングを行う前に、酸化還元溶液と高濃度アルカリ溶液を用いて連続して洗浄を行う。酸化還元溶液は、無機アルカリ成分が $0.08\text{mol/l}$ 以上、過酸化水素水溶液が $0.05\text{mol/l}$ 以上であり、除去能力が $10\text{\AA/min}$ 以上であることが好ましい。高濃度アルカリ溶液は、無機アルカリ成分が $7\text{mol/l}$ 以上、除去能力が $0.7\sim 1.2\mu\text{m/min}$ であることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 混酸エッチングを行う前に、酸化還元溶液と高濃度アルカリ溶液を用いて連続して洗浄を行うことを特徴とするウェーハエッチングの前処理方法。

【請求項2】 前記酸化還元溶液は、無機アルカリ成分が $0.08\text{mol/l}$ 以上、過酸化水素水溶液が $0.05\text{mol/l}$ 以上であり、除去能力が $10\text{Å/min}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のウェーハエッチングの前処理方法。

【請求項3】 前記高濃度アルカリ溶液は、無機アルカリ成分が $7\text{mol/l}$ 以上、除去能力が $0.7\sim 1.2\mu\text{m/min}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のウェーハエッチングの前処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコン等のウェーハに混酸（フッ酸、硝酸、酢酸、純水）でエッチング処理を施す前に、ラッピング工程で生じた汚れやラップ剤の除去、およびウェーハ表面の平坦化等を主目的に行われる前処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスの基板として用いられる半導体ウェーハは、例えばシリコン等の単結晶インゴットをその棒軸方向にスライスし、スライスして得られたものに対して面取り、ラッピング、エッチング、ポリッシング等の処理を順次施すことにより得られる。

【0003】 このうち、半導体ウェーハのエッチングは、前工程であるラッピングによって生じたダメージ層や表面にめり込んだラップ剤（パウダー）を除去する目的で行われ、特にケミカルエッチングは、ウェーハを混酸（フッ酸、硝酸、酢酸、純水）などのエッチング液中に所定時間だけ浸漬することにより行われる。

【0004】 ところが、ラッピングを施したウェーハをそのままエッチング工程に投入して混酸にて化学処理を行うと、ラッピング工程にて付着した汚れなどが原因でウェーハにエッチングムラが生じるという問題があった。

【0005】 また、汚れ等によるエッチングムラ以外にも、ラッピング工程で生じたダメージ層を直接ケミカルエッチングすると、表面が粗くなって突起が発生するという問題があった。この突起は、後工程であるポリッシング時にディンプルの原因となることから、ウェーハの収率が著しく低下することとなった。

【0006】 さらに、ラッピングを施したウェーハをそのままエッチング工程に投入するとエッチング層内に前工程からのラップ剤が持ち込まれるため、これが原因でケミカルエッチングを施した後においてもウェーハの表面に不純物が付着するという問題があった。

【0007】 そのため、ケミカルエッチングを行う前に、前工程であるラッピング工程でウェーハに付着した

汚れを除去する目的で、低濃度アルカリ溶液に微量の界面活性剤を加えた洗浄液を用いて前洗浄（前処理）を行っていた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、従来の低濃度アルカリ溶液に微量の界面活性剤を加えた洗浄液は、ラッピング工程で付着した汚れの除去についてはある程度の効果が期待できるものの、界面活性剤がウェーハの表面に残留するため、このウェーハをケミカルエッチングしたのちにおいても除去されず、この界面活性剤が不純物となってウェーハの収率を低下させる原因となっていた。

【0009】 本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、界面活性剤の代わりに過酸化水素水を使用することにより洗浄液そのものの残留を防止し、かつ適切な酸化還元反応を利用して前工程における汚れを効率的に除去することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明のウェーハエッチングの前処理方法は、混酸エッチングを行う前に、酸化還元溶液と高濃度アルカリ溶液を用いて連続して洗浄を行うことを特徴としている。

【0011】 前記酸化還元溶液は、無機アルカリ成分が $0.08\text{mol/l}$ 以上、過酸化水素水溶液が $0.05\text{mol/l}$ 以上であり、除去能力が $10\text{Å/min}$ 以上であることが好ましい。

【0012】 前記高濃度アルカリ溶液は、無機アルカリ成分が $7\text{mol/l}$ 以上、除去能力が $0.7\sim 1.2\mu\text{m/min}$ であることが好ましい。

## 【0013】

【作用】 フッ酸、硝酸、酢酸、純水などからなる混酸を用いたケミカルエッチングを施す前に、まず、無機アルカリ成分が $0.08\text{mol/l}$ 以上（好ましくは $0.08\sim 1.0\text{mol/l}$ ）、過酸化水素水溶液が $0.05\text{mol/l}$ 以上（好ましくは $0.05\sim 0.45\text{mol/l}$ ）であり、除去能力が $20\mu\text{m/min}$ 以上である酸化還元溶液を用いてラッピングを終了したウェーハを洗浄する。

【0014】 過酸化水素水の酸化還元効果によってラッピング工程における汚れが除去され、しかも、過酸化水素水は水に対して自由に混合するため、その後に純水等を用いて洗浄すればウェーハ表面に残留することもない。

【0015】 ついで、無機アルカリ成分が $7\text{mol/l}$ 以上である高濃度アルカリ溶液を用いてウェーハを洗浄する。この高濃度アルカリ溶液により、ウェーハの表面調整が行われダメージ層に起因する表面突起密度を低下させることができる。特に、除去能力（エッチングレート）が $0.7\mu\text{m/min}$ 以上である場合に表面突起密

度が低下する(図2参照)。また、除去能力が $1.2\mu\text{m}/\text{min}$ 以上になると面荒れが生じ、以後のケミカルエッチングにおいてこの面荒れが促進されるので好ましくない。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面に基づいて説明する。図1は本発明の一実施例に係るウェーハエッチングの前処理工程を示す工程図、図2は同実施例の第2洗浄工程におけるエッチングレートとウェーハ表面の突起密度との関係を示すグラフ、図3は同実施例の前処理を施したウェーハを混酸によりケミカルエッチングし、得られたウェーハの不純物量をSIMS(二次電子による表面微量元素分析法)により分析した結果を示すグラフである。

【0017】例えば、シリコンウェーハ(ポリッシュド・ウェーハ、鏡面研磨ウェーハ)を製造する場合、シリコン等の単結晶インゴットをその棒軸方向にスライスし、スライスして得られたものに対して面取り、ラッピング1を順次施す(ラップド・ウェーハ)。その後、ラッピング1によって生じたダメージ層や表面にめり込んだラップ剤(パウダー)を除去する目的でエッチング5を行い、特にケミカルエッチングでは、ウェーハを混酸(フッ酸、硝酸、酢酸、純水)などのエッチング液中に所定時間だけ浸漬することにより行われる。

【0018】本実施例では、エッチング5の前に前処理を施す。具体的には、図1に示すように、ラッピング1が施されたシリコンウェーハ(ラップド・ウェーハ)に対してラッピング工程1で付着した汚れを除去するために第1の洗浄2を行う。

【0019】この第1洗浄工程2で用いられる洗浄液は、酸化還元反応能力を備えた無機アルカリと過酸化水素との混合溶液である。特に、無機アルカリ成分が、 $0.08\text{mol}/\text{l}$ 以上、好ましくは $0.08\sim 1.0\text{mol}/\text{l}$ であり、過酸化水素水溶液が、 $0.05\text{mol}/\text{l}$ 以上、好ましくは $0.05\sim 0.45\text{mol}/\text{l}$ である酸化還元溶液が好ましい。

【0020】また、このような洗浄液の汚れの除去能力を効率的に発揮させるために、エッチングレート(除去能力)を $10\text{\AA}/\text{min}$ 以上とすることが望ましい。

【0021】洗浄液として無機アルカリと過酸化水素との混合溶液を採用することにより、過酸化水素水の酸化還元効果によってラッピング工程1における汚れが除去され、しかも、過酸化水素水は水に対して自由に混合するため、その後に純水等を用いて洗浄すればウェーハ表面に残留することもない。

【0022】第1の洗浄2を行ったのち、続けて第2の洗浄3を行う。この第2の洗浄3における主目的は、後工程であるケミカルエッチング5を施すにあたり、シリコンウェーハの表面調整を行い、ラッピング工程1におけるダメージ層に起因する表面突起密度を低下させるこ

とにある。

【0023】具体的には、第2洗浄工程3の洗浄液として、高濃度アルカリ溶液を用いる。このとき、表面突起密度を満足させるためには、高濃度アルカリ溶液の無機アルカリ成分が $7\text{mol}/\text{l}$ 以上であることが好ましい。

【0024】また、表面突起密度が最小となるためには、エッチングレート(除去能力)が $0.7\sim 1.2\mu\text{m}/\text{min}$ であることが望ましい。図2は、エッチド・ウェーハ表面に対するエッチングレートと表面突起密度との関係を示しており、表面突起密度は光学顕微鏡像観察によりオーバーフォーカス時に観察される表面レベルより高い部分をカウントしたもの(単位面積当りの個数)である。エッチングレートが $0.7$ から $1.2\mu\text{m}/\text{min}$ のときに表面突起密度が最小となることが理解される。

【0025】最後に、第1洗浄工程2および第2洗浄工程3で使用した洗浄液のアルカリ成分を除去するためにシリコンウェーハを純水によって洗浄する(純水洗浄工程4)。このとき、第1洗浄工程2で使用した過酸化水素成分も除去され、シリコンウェーハに残留することがない。

【0026】図3は、前処理を行ったのち、混酸によるケミカルエッチングを行い、得られたエッチド・ウェーハに付着した不純物量をSIMS(二次電子による表面微量元素分析法)により分析した結果である。従来の前処理方法で処理したエッチド・ウェーハに比べて、特にAl、Ca元素のレベルが低減されていることが理解される。

【0027】このようにして前処理が施されたシリコンウェーハは、ケミカルエッチング工程5に送られ、混酸によるエッチング処理が行われたのち(エッチド・ウェーハ)、ポリッシングなどの諸工程を経て、鏡面研磨ウェーハとなる。

【0028】なお、以上説明した実施例は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであつて、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記の実施例に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

#### 【0029】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、従来の低濃度アルカリ溶液に微量の界面活性剤を加えた洗浄液に比べ、ラッピング工程で付着した汚れの除去はもとより、洗浄液そのものがウェーハの表面に残留することがないため、不純物付着によるウェーハの収率低下を防止することができる。

【0030】また、ラッピング工程で生じたダメージ層を適切に表面調整するので、後工程であるポリッシング時に生じるディンプルを抑制することができ、この点か

5

らもウェーハの収率低下を防止することができる。

【0031】さらに、ラッピング工程のラップ剤や前処理工程の洗浄剤のエッチング工程への持ち込みを防止できるので、これが原因で生じるエッチド・ウェーハの不純物付着を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るウェーハエッチングの前処理工程を示す工程説明図である。

【図2】同実施例の第2洗浄工程におけるエッチングレートとウェーハ表面の突起密度との関係を示すグラフである。

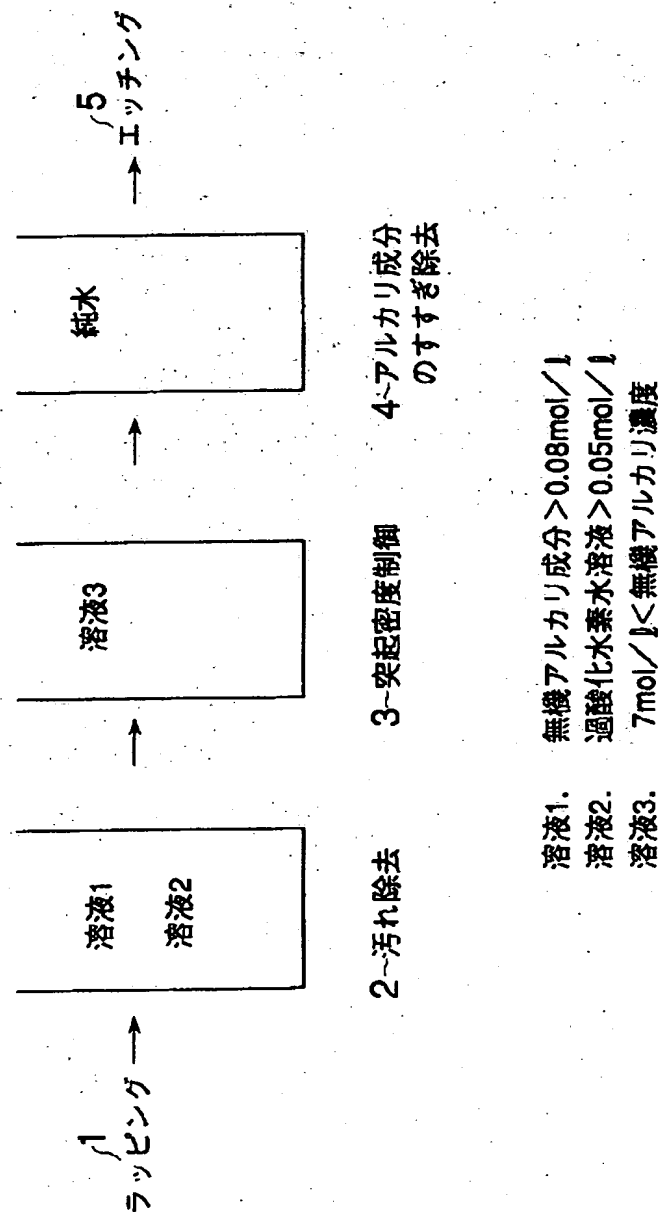
\*

\*【図3】同実施例の前処理を施したウェーハを混酸によりケミカルエッチングし、得られたウェーハの不純物量をSIMS（二次電子による表面微量元素分析法）により分析した結果を示すグラフである。

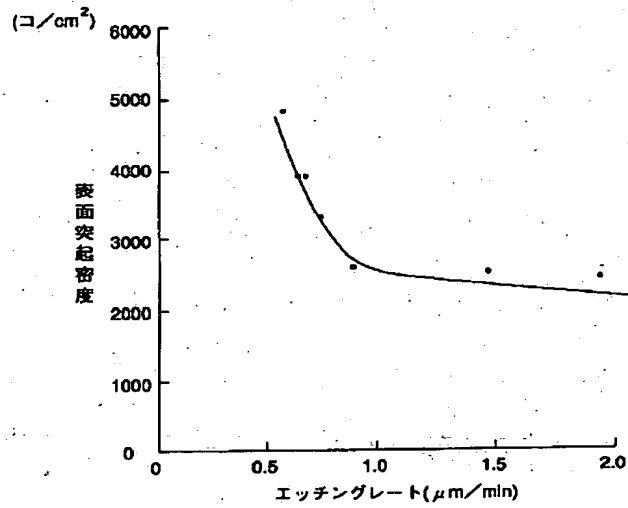
【符号の説明】

- 1…ラッピング
- 2…第1の洗浄（汚れの除去）
- 3…第2の洗浄（突起密度制御）
- 4…純水洗浄（アルカリ成分の除去）
- 5…エッチング

【図1】

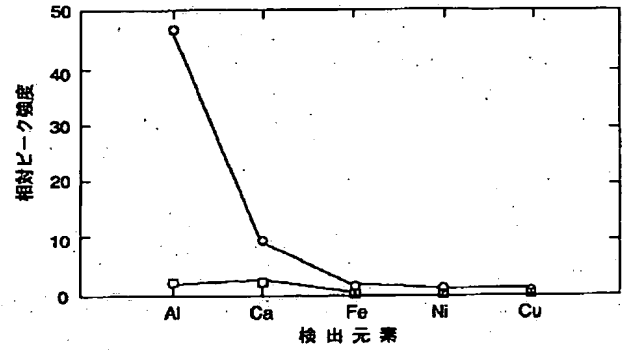


【図2】



HW表面に対するエッチングレートと  
表面クラスター(突起物)生成の関係

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 高石 和成

東京都千代田区岩本町3丁目8番16号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72)発明者 岡田 忠

東京都千代田区岩本町3丁目8番16号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内